

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 654**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014** **PCT/GB2014/053005**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015** **WO15052494**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014** **E 14781650 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** **EP 3055264**

54 Título: **Hoja de vidrio recubierta termotratable**

30 Prioridad:

07.10.2013 GB 201317687

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.05.2019

73 Titular/es:

PILKINGTON GROUP LIMITED (100.0%)
European Technical Centre Hall Lane Lathom
Nr. Ormskirk, Lancashire L40 5UF, GB

72 Inventor/es:

NÖTHE, AXEL y
PAUL, THOMAS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 713 654 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hoja de vidrio recubierta termotratable

- 5 La invención se refiere a hojas de vidrio recubiertas termotratables con un recubrimiento de control solar. La invención también se refiere a acristalamientos múltiples que incorporan dichas hojas.

10 Las hojas de vidrio termotratables que se templean para impartirles propiedades de seguridad y/o se curvan, son necesarias en gran número de ámbitos de aplicación, por ejemplo, para acristalamientos arquitectónicos o de vehículos de motor. Es conocido que, para templear térmicamente y/o curvar hojas de vidrio, hay que procesar las hojas de vidrio mediante un tratamiento térmico a temperaturas próximas o superiores al punto de ablandamiento del vidrio usado y luego templearlas por enfriamiento rápido o curvarlas con la ayuda de medios de curvado. El rango de temperatura relevante para vidrio flotante estándar del tipo de soda cal sílice es típicamente de aproximadamente 580-690°C, manteniéndose las hojas de vidrio a dicho rango de temperatura durante varios minutos antes de iniciar el proceso real de temple y/o curvado.

15 "Termotratamiento", "termotratado" y "termotratable" en la descripción siguiente y en las reivindicaciones se refieren a procesos térmicos de curvado y/o temple como los mencionados anteriormente y a otros procesos térmicos durante los que una hoja de vidrio recubierta llega a temperaturas del rango de aproximadamente 580-690°C durante un período de varios minutos, por ejemplo, de hasta aproximadamente 10 minutos. Se considera que una hoja de vidrio recubierta es termotratable si sobrevive a un tratamiento térmico sin daño significativo, siendo los daños típicos producidos por tratamientos térmicos altos valores de enturbiamiento, picaduras o puntos.

20 Es deseable poder fabricar un rango de hojas de vidrio recubiertas con una variedad de valores de transmisión de luz y/o calor con el fin de satisfacer necesidades concretas. Un acercamiento para alcanzar este objetivo es usar una pila o plataforma multicapa común para cada uno de los diferentes tipos de producto (por ejemplo, baja emisividad y control solar, y productos tanto termotratables como no termotratables) y luego sintonizar las propiedades ópticas de la pila añadiendo grosores diferentes de al menos una capa de absorción a cada una de las pilas.

25 En el contexto de la presente invención, donde se dice que una capa es una "capa de absorción" quiere decirse que la capa tiene absorción mensurable dentro del espectro de energía solar, incluyendo, aunque sin limitación, la parte visible del espectro. Por lo tanto, tal capa de absorción puede cumplir la finalidad general de controlar (reducir) la transmisión de energía solar a través de hojas de vidrio recubiertas.

30 Algunas capas de absorción son conocidas en la técnica anterior. Por ejemplo, EP 0718250 A2 describe una pila de recubrimiento con una capa metálica protectora (por ejemplo, Nb, Ta, Ti, Cr, Ni, NbTa, TaCr o NiCr) situada directamente encima de una capa metálica funcional tal como plata. El grosor de la capa protectora metálica puede ser modificado para regular la transmisión de luz.

35 WO 2008/075107 A1 describe el uso de capas barrera de nitruro de tungsteno como capas de absorción, preferiblemente tanto directamente encima como debajo de una capa funcional a base de plata. Para lograr una función suficiente de barrera y control solar, las capas barrera incluyendo nitruro de tungsteno WN_x ($x < 1$) deberán tener un grosor de al menos aproximadamente 2 nm. El hecho de que la capa barrera debe tener un grosor mínimo (para que la capa barrera proteja adecuadamente la capa a base de plata contra el plasma reactivo durante el recubrimiento reactivo de las capas dieléctricas posteriores) significa que el grosor de la capa de nitruro de tungsteno es restringido, de tal manera que no hay plena libertad con respecto a las propiedades ópticas que pueden lograrse. Además, se halló que la adhesión de capas barrera a base de nitruro de tungsteno a una capa a base de plata es menor que la adhesión de otras capas barrera. La baja adhesión entre capas individuales de una pila de recubrimiento puede dar lugar a deslaminación de la pila de recubrimiento, por ejemplo, durante los tratamientos térmicos.

40 WO 2009/067263 A1 describe recubrimientos con al menos dos capas de plata que pueden estar protegidas con capas barrera de absorción. Las capas barrera de absorción pueden seleccionarse de un amplio rango de materiales, aunque se prefiere NiCr. Las capas de absorción a base de NiCr tienden a oxidarse durante los tratamientos térmicos y por ello cambiar sus propiedades ópticas de forma significativa.

45 WO 2009/001143 A1 describe hojas de vidrio recubiertas donde una capa de absorción está embebida en una capa de (oxi)nitruro de Al que es parte de una capa antirreflexión de una pila de baja emisividad y/o recubrimiento de control solar. La capa de absorción puede incluir un metal o un nitruro metálico, preferiblemente NiCr, tungsteno o sus nitruros. Tal disposición incrementa la complejidad de la pila.

50 Sería deseable proporcionar un recubrimiento de control solar que incorpore al menos una capa de absorción a base de nitruro de tungsteno que sea térmicamente estable al tratamiento térmico de tal manera que las propiedades ópticas no cambien, que permita mayor flexibilidad con respecto a las propiedades ópticas que puedan lograrse, y que permita capas barrera con mejor adhesión a capas a base de plata, sin necesidad de embeber la capa de absorción a base de nitruro de tungsteno en una capa protectora, por ejemplo, de un (oxi)nitruro de Al y/o Si.

Según un primer aspecto de la presente invención se facilita una hoja de vidrio recubierta como la definida en la reivindicación 1.

- 5 La presente invención proporciona hojas de vidrio recubiertas multicapa que incluyen una capa de absorción a base de nitruro de tungsteno que permite sintonizar finamente las propiedades ópticas, tales como transmitancia de energía solar y/o luz, de las hojas según el grosor de la capa de absorción. La disposición de la presente invención permite alta absorción de energía solar y/o luz incluso cuando se usan capas de absorción relativamente finas.
- 10 Las hojas de la presente invención pueden exhibir bajo enturbiamiento y colores transmitidos o reflejados estables, en particular relativamente neutros, antes y después del tratamiento térmico (la prueba consistía en calentar una muestra de 6 mm de grosor a 610°C durante 5 minutos). De hecho, las propiedades ópticas generales pueden experimentar cambios mínimos durante el tratamiento de calor, lo que es ventajoso desde la perspectiva de la fabricación. Dichas hojas de vidrio recubiertas pueden exhibir en particular modificaciones del color de reflexión
- 15 producidas por un tratamiento térmico tan pequeñas que las hojas de vidrio recubiertas termotratadas o no termotratadas pueden acristalarse adyacentes una a otra sin una diferencia de color de reflexión significativamente superior a las inevitables tolerancias de producción de hojas de vidrio recubiertas. Se halló inesperadamente que estos beneficios pueden lograrse sin tener que embeber la capa de absorción en una capa protectora de (oxi)nitruro de Al y/o Si, es decir, la capa de nitruro de tungsteno puede estar en contacto con una capa oxidada, como NiCrOx, y todavía tener propiedades ópticas estables durante un tratamiento térmico. Además, la disposición particular de la presente invención permite mayor flexibilidad con respecto a las propiedades ópticas (por ejemplo, las características de color) que pueden lograrse, y permite el uso de capas barrera con mejor adhesión a capas a base de plata que el nitruro de tungsteno proporcionando una capa de absorción a base de nitruro de tungsteno además de al menos una capa barrera de tal manera que esté espaciada de una capa funcional subyacente a base de plata
- 20 por tal(es) capa(s) barrera.

Al menos una capa barrera se basa en NiCr, Nb, Ti, Zr, Zn, Sn, In y/o Cr y/o sus óxidos y/o nitruros.

- 30 La al menos única capa barrera situada en una capa antirreflexión dada puede tener preferiblemente un grosor total de al menos 0,5 nm, más preferiblemente al menos 1 nm, incluso más preferiblemente al menos 3 nm, muy preferiblemente al menos 5 nm; pero preferiblemente a lo sumo 12 nm, más preferiblemente a lo sumo 10 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 8 nm, muy preferiblemente a lo sumo 7 nm. Estos grosores preferidos permiten una mayor facilidad de deposición y mejora de las características ópticas, tales como enturbiamiento, reteniendo al mismo tiempo la durabilidad mecánica. Aunque la al menos única capa barrera está situada en una
- 35 capa antirreflexión, se prefiere que dicha capa barrera tenga un grosor total que sea suficientemente fino de modo que dicha capa barrera no contribuya de forma significativa a las propiedades antirreflectoras de dicha capa antirreflexión.

- 40 Preferiblemente, dicha capa barrera subyacente es una capa barrera superior subyacente. En el contexto de la presente invención, el uso del término "superior" en relación a las capas barrera indica la capa barrera concreta de una capa antirreflexión dada que está situada más alejada del sustrato de vidrio.

- 45 Preferiblemente, al menos una capa de absorción a base de nitruro de tungsteno está situada en contacto directo tanto con una capa barrera superior subyacente como con una capa dieléctrica superyacente. Esta disposición es beneficiosa en términos de exhibir el enturbiamiento más bajo y tiene el potencial de lograr los colores transmitidos o reflejados muy neutros antes y después del tratamiento térmico.

- 50 Otra capa antirreflexión que está situada más lejos del sustrato de vidrio puede denominarse "capa antirreflexión superior". Preferiblemente al menos una capa de absorción a base de nitruro de tungsteno está situada en la capa antirreflexión superior. Esta posición es ventajosa porque minimiza la influencia de la capa de absorción en el color de reflexión de lado de vidrio percibido por un observador, de tal manera que, aunque las características de transmisión de luz y/o energía de una pila de recubrimiento dada se varíen modificando el grosor de la capa de absorción, la hoja puede exhibir casi el mismo aspecto. Además, esta posición proporciona mayor flexibilidad con respecto a las propiedades ópticas que pueden lograrse en comparación con la colocación de una capa de
- 55 absorción en otras capas antirreflexión.

En algunas realizaciones, la hoja incluye solamente una capa funcional a base de plata. En estas realizaciones, la única capa antirreflexión adicional es la capa antirreflexión superior.

- 60 En otras realizaciones, la hoja incluye más de una capa funcional a base de plata. Por ejemplo, la hoja puede incluir dos, tres o más capas funcionales a base de plata. Cuando la hoja incluye más de una capa funcional a base de plata, cada capa funcional a base de plata está espaciada de una capa funcional adyacente a base de plata por una capa antirreflexión central formando un filtro de interferencia Fabry-Perot, por lo que las propiedades ópticas del recubrimiento de control solar pueden optimizarse más para la aplicación respectiva, como es conocido en la técnica.
- 65

En realizaciones donde la hoja incluye más de una capa funcional a base de plata, la al menos única capa antirreflexión adicional puede ser funcionalmente una capa antirreflexión central y/o una capa antirreflexión superior como se ha definido anteriormente. Así, la al menos única capa de absorción a base de nitruro de tungsteno puede estar situada en la capa antirreflexión superior y/o en al menos una capa antirreflexión central de un recubrimiento incluyendo más de una capa funcional a base de plata.

Cada capa de absorción puede tener preferiblemente un grosor de al menos 0,5 nm, más preferiblemente al menos 1 nm, incluso más preferiblemente al menos 2 nm, muy preferiblemente al menos 3 nm; pero preferiblemente a lo sumo 25 nm, más preferiblemente a lo sumo 15 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 8 nm, muy preferiblemente a lo sumo 5 nm.

Cada capa de absorción a base de nitruro de tungsteno se deposita preferiblemente como un nitruro esencialmente estequiométrico, por ejemplo, suministrando suficiente nitrógeno al pulverizar capas de absorción de nitruro de tungsteno desde blancos de tungsteno. Sin embargo, la invención no se limita a tales capas de nitruro de tungsteno esencialmente estequiométrico.

La capa antirreflexión inferior incluye una o varias de las capas siguientes:

una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitruro de Si y/o un (oxi)nitruro de Al y/o sus aleaciones;

una capa dieléctrica a base de un óxido de Ti y/o de un óxido de Zr;

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn, un óxido de Sn, y/o un óxido de Nb;

una capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn.

Preferiblemente, la capa antirreflexión inferior incluye al menos, en secuencia desde el sustrato de vidrio,

* una capa dieléctrica base a base de un (oxi)nitruro de Si y/o un (oxi)nitruro de Al y/o sus aleaciones; y/o un óxido de Ti; y/o un óxido de Zr;

* una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn, un óxido de Sn, y/o un óxido de Nb; y

* una capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn.

La capa antirreflexión inferior puede constar de las tres capas en secuencia como se ha expuesto anteriormente.

En algunas realizaciones, la capa antirreflexión inferior incluye al menos, en secuencia desde el sustrato de vidrio,

* una capa dieléctrica base a base de un (oxi)nitruro de Si y/o un (oxi)nitruro de Al y/o sus aleaciones; y/o un óxido de Ti; y/o un óxido de Zr;

* una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn, un óxido de Sn, y/o un óxido de Nb; y

* una capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn.

La capa dieléctrica base es la parte inferior de la capa antirreflexión inferior adyacente al sustrato de vidrio. Puede tener un grosor de al menos 5 nm, preferiblemente de 5 a 60 nm, más preferiblemente de 10 a 50 nm, incluso más preferiblemente de 20 a 45 nm, muy preferiblemente de 20 a 35 nm. La capa dieléctrica base puede incluir más de una capa. La capa dieléctrica base puede servir como una barrera de difusión de lado de vidrio entre otros usos.

El término "(oxi)nitruro de Si" abarca tanto nitruro de Si (SiN_x) como oxinitruro de Si (SiO_xN_y) mientras que el término "(oxi)nitruro de Al" abarca tanto nitruro de Al (AlN_x) como oxinitruro de Al (AlO_xN_y). Las capas de nitruro de Si, oxinitruro de Si, nitruro de Al y oxinitruro de Al son preferiblemente esencialmente estequiométricas (por ejemplo, nitruro de Si = Si_3N_4 , $x = 1,33$; nitruro de Al = AlN , $x = 1$), pero también pueden ser subestequiométricas o incluso superestequiométricas, a condición de que la termotratabilidad del recubrimiento no quede afectada negativamente por ello. En una realización preferida, la capa base de la capa antirreflexión inferior incluye o consta de una capa de un nitruro mezclado esencialmente estequiométrico $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}\text{N}_x$.

Las capas de un (oxi)nitruro de Si y/o un (oxi)nitruro de Al y/o sus aleaciones pueden pulverizarse reactivamente desde blancos a base de Si y/o Al respectivamente en una atmósfera de pulverización conteniendo nitrógeno y argón. Un contenido de oxígeno de la capa base a base de un (oxi)nitruro de Si y/o un (oxi)nitruro de Al y/o sus aleaciones puede deberse a oxígeno residual en la atmósfera de pulverización o a un contenido controlado de oxígeno añadido en dicha atmósfera. Se prefiere por lo general que el contenido de oxígeno del (oxi)nitruro de Si y/o

(oxi)nitrato de Al sea significativamente inferior a su contenido de nitrógeno, es decir, si la relación atómica O/N en la capa se mantiene significativamente por debajo de 1. Es muy preferible usar nitrato de Si y/o nitrato de Al con un contenido despreciable de oxígeno para la capa base de la capa antirreflexión inferior. Esta característica puede ser controlada asegurando que el índice de refracción de la capa no difiera significativamente del índice de refracción de una capa de nitrato de Si y/o nitrato de Al libre de oxígeno.

Cae dentro del alcance de la invención usar blancos de Si y/o Al mezclados o añadir de otro modo metales o semiconductores al componente de Si y/o Al de dicha capa a condición de que no se pierda la propiedad esencial de barrera y protección de la capa base de la capa antirreflexión inferior. Es conocido y establecido mezclar blancos de Al con Si, no excluyéndose otros blancos mezclados. Puede haber típicamente componentes adicionales en cantidades de hasta aproximadamente 10-15% en peso. Al está generalmente presente en blancos de Si mezclados en una cantidad de aproximadamente 10% en peso.

La capa dieléctrica base de la capa antirreflexión inferior puede incluir alternativa o adicionalmente al menos una capa a base de TiO_x y/o ZrO_x donde x es de 1,5 a 2,0.

La capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn, un óxido de Sn, y/o un óxido de Nb, de la capa antirreflexión inferior está situada sobre la capa base. Sirve para mejorar la estabilidad durante un tratamiento térmico proporcionando una capa densa y térmicamente estable y contribuyendo a reducir el enturbiamiento después de un tratamiento térmico. La capa dieléctrica a base de un óxido metálico puede tener un grosor de al menos 0,5 nm, preferiblemente de 0,5 a 10 nm, más preferiblemente de 0,5 a 9 nm, incluso más preferiblemente de 1 a 8 nm, incluso más preferiblemente de 1 a 7 nm, incluso más preferiblemente de 2 a 6 nm, incluso más preferiblemente de 3 a 6 nm, muy preferiblemente de 3 a 5 nm. Se prefiere un límite de grosor superior de aproximadamente 8 nm debido a las condiciones de interferencia óptica y por una reducción de la termotratabilidad debido a la reducción resultante del grosor de la capa dieléctrica base que sería necesario para mantener las condiciones límite de interferencia óptica para la antirreflexión de la capa funcional.

La capa dieléctrica a base de un óxido metálico está situada preferiblemente directamente sobre una capa dieléctrica base a base de un (oxi)nitrato de Si y/o un (oxi)nitrato de Al y/o sus aleaciones.

Si la capa dieléctrica a base de un óxido metálico se basa en un óxido de Zn y Sn (abreviatura: ZnSnO_x), incluye preferiblemente aproximadamente 10-90% en peso de Zn y 90-10% en peso de Sn, más preferiblemente aproximadamente 40-60% en peso de Zn y aproximadamente 40-60% en peso de Sn, preferiblemente aproximadamente 50% en peso de cada uno de Zn y Sn, en % en peso de su contenido metálico total. Una capa a base de un óxido de Zn y Sn puede depositarse por pulverización reactiva de un blanco de ZnSn mezclado en la presencia de O_2 .

La capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn de la capa antirreflexión inferior funciona primariamente como una capa de promoción de crecimiento para una capa funcional a base de plata depositada posteriormente. La capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn se mezcla opcionalmente con metales tales como Al, Sn, o Ga en una cantidad de hasta aproximadamente 10% en peso (% en peso con referencia al contenido de metal deseado). Un contenido típico de dichos metales tales como Al, Sn o Ga es de aproximadamente 2% en peso, prefiriéndose realmente Al. En otras realizaciones preferidas, la capa superior a base de un óxido de Zn puede incluir a lo sumo 18% en peso de Sn, más preferiblemente a lo sumo 15% en peso de Sn, incluso más preferiblemente a lo sumo 10% en peso de Sn. Los óxidos de ZnO y Zn mezclados han demostrado ser muy efectivos como una capa de promoción de crecimiento que ayuda a lograr una baja resistencia de la hoja a un grosor dado de la capa funcional a base de plata depositado posteriormente. Es preferible que la capa dieléctrica superior de la capa antirreflexión inferior sea pulverizada reactivamente desde un blanco de Zn en presencia de O_2 o que se deposite pulverizando un blanco cerámico, por ejemplo, a base de ZnO:Al , en una atmósfera no conteniendo o conteniendo solamente una cantidad baja, por lo general de no más de aproximadamente 5% en volumen, de oxígeno. La capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn puede tener un grosor de al menos 2 nm, preferiblemente de 2 a 20 nm, más preferiblemente de 4 a 15 nm, incluso más preferiblemente de 5 a 13 nm, incluso más preferiblemente de 5 a 11 nm.

La(s) capa(s) funcional(es) a base de plata puede(n) constar esencialmente de plata sin ningún aditivo, como es normalmente el caso en el ámbito de los recubrimientos de baja emisividad y/o control solar. Sin embargo, cae dentro del alcance de la invención modificar las propiedades de la(s) capa(s) funcional(es) a base de plata añadiendo agentes dopantes, aditivos de aleación o análogos o incluso añadiendo capas muy finas metal o compuesto de metal, a condición de que las propiedades de la(s) capa(s) funcional(es) a base de plata necesaria(s) para su función como capa(s) reflectoras de IR de alta transmisión de luz y absorción de luz no se deterioren sustancialmente por ello.

El grosor de una capa funcional a base de plata está dominado por su finalidad técnica. Para fines típicos de control solar, el grosor de capa preferido para una sola capa a base de plata es de 5 a 20 nm, más preferiblemente de 5 a 15 nm, incluso más preferiblemente de 5 a 12 nm, incluso más preferiblemente de 7 a 11 nm, muy preferiblemente de 8 a 10 nm. Con dicho grosor de capa, pueden lograrse fácilmente valores de transmitancia de luz superiores a 86% y una emisividad normal inferior a 0,05 después de un tratamiento térmico con recubrimientos incluyendo una

sola capa funcional a base de plata. Si se desean mejores propiedades de control solar, el grosor de la capa funcional a base de plata puede incrementar adecuadamente o se pueden disponer varias capas funcionales a base de plata espaciadas.

5 Cuando la hoja incluye dos capas funcionales a base de plata, la capa funcional a base de plata situada más alejada del sustrato de vidrio puede tener preferiblemente un grosor de 5 a 25 nm, más preferiblemente de 10 a 21 nm, incluso más preferiblemente de 13 a 19 nm, incluso más preferiblemente de 14 a 18 nm, muy preferiblemente de 15 a 18 nm.

10 Cuando la hoja incluye tres capas funcionales a base de plata, las dos capas funcionales a base de plata situadas más alejadas del sustrato de vidrio pueden tener independientemente preferiblemente un grosor de 5 a 25 nm, más preferiblemente de 10 a 21 nm, incluso más preferiblemente de 13 a 19 nm, incluso más preferiblemente de 14 a 18 nm, muy preferiblemente de 15 a 18 nm.

15 Preferiblemente, la capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn en la capa antirreflexión inferior está en contacto directo con la capa funcional a base de plata depositada posteriormente.

Una capa antirreflexión central puede incluir al menos una combinación de una o varias de las capas siguientes:

20 al menos una capa barrera a base de un óxido de NiCr;

al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti;

25 una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn, un óxido de Sn, y/o un óxido de Nb; y

una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

30 En algunas realizaciones preferidas, cada capa funcional a base de plata está espaciada de una capa funcional adyacente a base de plata por una capa antirreflexión central,

donde cada capa antirreflexión central incluye al menos,

35 en secuencia desde la capa funcional a base de plata que está situada más próxima al sustrato de vidrio de las capas funcionales a base de plata entre las que está situada la capa antirreflexión central,

al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti;

40 una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr,

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn; y una capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn.

45 Una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno puede estar situada en dicha capa antirreflexión central según el párrafo anterior, por ejemplo, puede estar situada entre la al menos única capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr. Cuando una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno está situada en dicha capa antirreflexión central, preferiblemente dicha capa de absorción está situada entre y en contacto directo con la capa barrera superior a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

50 En otras realizaciones preferidas, cada capa funcional a base de plata está espaciada de una capa funcional adyacente a base de plata por una capa antirreflexión central,

55 donde cada capa antirreflexión central incluye al menos,

60 en secuencia desde la capa funcional a base de plata que está situada más próxima al sustrato de vidrio de las capas funcionales a base de plata entre las que está situada la capa antirreflexión central,

al menos una capa barrera a base de un óxido de NiCr;

opcionalmente, al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti;

65

una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr,

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn; y

una capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn.

Una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno puede estar situada en dicha capa antirreflexión central según el párrafo anterior, por ejemplo, puede estar situada entre la al menos única capa barrera a base de un óxido de NiCr y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr. Cuando una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno está situada en dicha capa antirreflexión central según el párrafo anterior, preferiblemente la al menos única capa barrera opcional a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti no está presente. Preferiblemente, dicha capa de absorción está situada entre y en contacto directo con la capa barrera superior a base de un óxido de NiCr y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr. Se ha establecido que, inesperadamente, la capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti no es necesaria cuando hay una capa de absorción. Cuando la al menos única capa barrera opcional a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti y una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno están presentes en dicha capa antirreflexión central según el párrafo anterior, preferiblemente la capa de absorción está situada entre y en contacto directo con la capa barrera superior a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

La al menos única capa barrera a base de un óxido de NiCr puede tener preferiblemente un grosor de al menos 0,3 nm, más preferiblemente al menos 0,4 nm, incluso más preferiblemente al menos 0,5 nm, muy preferiblemente al menos 0,6 nm; pero preferiblemente a lo sumo 10 nm, más preferiblemente a lo sumo 5 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 2 nm, muy preferiblemente a lo sumo 1 nm. Estos grosores preferidos permiten una facilidad adicional de deposición y mejora de las características ópticas, tales como enturbiamiento, conservando al mismo tiempo la durabilidad mecánica.

La al menos única capa barrera opcional a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti de una capa antirreflexión central puede tener independientemente preferiblemente un grosor de al menos 1 nm, más preferiblemente al menos 2 nm, incluso más preferiblemente al menos 3 nm, muy preferiblemente al menos 4 nm; pero preferiblemente a lo sumo 10 nm, más preferiblemente a lo sumo 7 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 6 nm, muy preferiblemente a lo sumo 5 nm. Estos grosores preferidos permiten una facilidad adicional de deposición y mejora de las características ópticas, tales como enturbiamiento, conservando al mismo tiempo la durabilidad mecánica.

En el contexto de la presente invención, las capas barrera tienen la finalidad primaria de proteger una capa funcional a base de plata subyacente contra el daño durante el proceso de deposición de capas posteriores y durante los tratamientos térmicos. También sirven para proporcionar adhesión entre las capas funcionales a base de plata y las capas posteriores, tales como capas dieléctricas o capas de absorción. Haciéndolas lo más finas que sea posible, dependiendo de los materiales elegidos, están diseñadas para no contribuir de forma significativa a la función de antirreflexión de las capas antirreflexión. Por el contrario, las capas dieléctricas según la invención tienen como su función primaria antirreflejar la(s) capa(s) funcional(es) a base de plata en base a la interferencia óptica; por lo tanto, hay que darles un grosor significativamente mayor que a las capas barrera.

Se ha hallado en general que se puede lograr una excelente protección de la(s) capa(s) funcional(es) a base de plata durante el proceso de deposición y una alta estabilidad óptica durante un tratamiento térmico si una capa barrera incluye una capa de un óxido metálico mezclado pulverizado a partir de un blanco de óxido metálico mezclado. Cuando una capa barrera se basa en un óxido de Zn, dicho óxido puede ser un óxido metálico mezclado tal como ZnO:Al. Se logran buenos resultados en especial si se pulveriza una capa barrera a base de ZnO:Al a partir de un blanco de ZnO:Al conductor. Puede depositarse ZnO:Al completamente oxidado o de tal manera que sea ligeramente suboxidado. Preferiblemente, la capa barrera de ZnO:Al es esencialmente estequiométrica. El uso de capas barrera de ZnO:Al esencialmente estequiométricas más bien que capas barrera metálicas o de ZnO:Al menos de 95% estequiométricas da lugar a una estabilidad óptica sumamente alta del recubrimiento durante un tratamiento térmico y ayuda efectivamente a mantener pequeñas las modificaciones ópticas durante un tratamiento de calor. Además, el uso de capas barrera a base de óxidos metálicos esencialmente estequiométricos proporciona beneficios en términos de robustez mecánica.

Cuando una capa barrera se basa en un óxido de NiCr, se deposita preferiblemente como un óxido subestoequiométrico. Esto permite que la capa actúe como un depurador/absorbedor de oxígeno durante un tratamiento térmico.

Al menos una porción de una capa barrera que está en contacto directo con una capa funcional a base de plata se deposita preferiblemente usando pulverización no reactiva de un blanco oxidado para evitar el daño de la plata.

Preferiblemente, las capas barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti se depositan por pulverización no reactiva. En el caso de capas barrera oxídicas, se pulverizan preferiblemente a partir de blancos cerámicos. En el contexto de la presente invención, el término "pulverización no reactiva" incluye pulverizar un blanco oxídico en una atmósfera de oxígeno baja (no o hasta 5% en volumen de oxígeno) para obtener un óxido esencialmente estequiométrico.

Donde una capa barrera se basa en TiO_x , x puede ser de 1,5 a 2,0.

La descripción general precedente con relación a capas barrera se aplica también a capas barrera de las capas antirreflexión superiores, como se explica mejor más adelante.

La capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de una capa antirreflexión central puede tener preferiblemente un grosor de al menos 2 nm, más preferiblemente al menos 5 nm, incluso más preferiblemente al menos 8 nm, muy preferiblemente al menos 10 nm; pero preferiblemente a lo sumo 40 nm, más preferiblemente a lo sumo 30 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 20 nm, muy preferiblemente a lo sumo 15 nm.

La capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr de una capa antirreflexión central puede tener preferiblemente un grosor de al menos 10 nm, más preferiblemente al menos 30 nm, incluso más preferiblemente al menos 40 nm, muy preferiblemente al menos 50 nm; pero preferiblemente a lo sumo 80 nm, más preferiblemente a lo sumo 70 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 60 nm, muy preferiblemente a lo sumo 55 nm.

La capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn de una capa antirreflexión central puede tener preferiblemente un grosor de al menos 2 nm, más preferiblemente al menos 7 nm, incluso más preferiblemente al menos 12 nm, muy preferiblemente al menos 15 nm; pero preferiblemente a lo sumo 25 nm, más preferiblemente a lo sumo 20 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 18 nm, muy preferiblemente a lo sumo 17 nm.

La capa antirreflexión superior puede incluir al menos una combinación de una o varias de las capas siguientes:

al menos una capa barrera a base de un óxido de NiCr;

al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti;

una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr; y

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn.

En algunas realizaciones preferidas, la capa antirreflexión superior incluye al menos, en secuencia desde la capa funcional a base de plata que está situada más alejada del sustrato de vidrio,

al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti;

al menos una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr; y

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn.

Una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno puede estar situada en dicha capa antirreflexión superior según el párrafo anterior, por ejemplo, puede estar situada entre la al menos única capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr. Preferiblemente, dicha capa de absorción está situada entre y en contacto directo con la capa barrera superior a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

En otras realizaciones preferidas, la capa antirreflexión superior incluye al menos, en secuencia desde la capa funcional a base de plata que está situada más alejada del sustrato de vidrio,

al menos una capa barrera a base de un óxido de NiCr;

opcionalmente, al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti;

una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr, y

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn.

Una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno puede estar situada en dicha capa antirreflexión superior según el párrafo anterior, por ejemplo, puede estar situada entre la al menos única capa barrera a base de un óxido de NiCr y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr. En tales casos, preferiblemente la al menos única capa barrera opcional a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti no está presente. Preferiblemente, dicha capa de absorción está situada entre y en contacto directo con la capa barrera superior a base de un óxido de NiCr y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr. Se ha establecido que, inesperadamente, una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti no es necesaria cuando una capa de absorción está presente. Cuando una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti y una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno están presentes en dicha capa antirreflexión superior según el párrafo anterior, preferiblemente la capa de absorción está situada entre y en contacto directo con la capa barrera superior a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti y/o Ti y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

Una capa barrera a base de un óxido de NiCr de la capa antirreflexión superior puede tener preferiblemente un grosor de al menos 0,3 nm, más preferiblemente al menos 0,4 nm, incluso más preferiblemente al menos 0,5 nm, muy preferiblemente al menos 0,6 nm; pero preferiblemente a lo sumo 10 nm, más preferiblemente a lo sumo 5 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 2 nm, muy preferiblemente a lo sumo 1 nm. Estos grosores preferidos permiten la facilidad adicional de deposición y la mejora de características ópticas tales como el enturbiamiento, conservando al mismo tiempo la durabilidad mecánica.

Una capa barrera a base de un óxido de Zn y/o un óxido de Ti de la capa antirreflexión superior puede tener preferiblemente un grosor de al menos 1 nm, más preferiblemente al menos 2 nm, incluso más preferiblemente al menos 3 nm, muy preferiblemente al menos 4 nm; pero preferiblemente a lo sumo 10 nm, más preferiblemente a lo sumo 7 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 6 nm, muy preferiblemente a lo sumo 5 nm. Estos grosores preferidos permiten además la facilidad de deposición y la mejora de características ópticas tales como el enturbiamiento, conservando al mismo tiempo la durabilidad mecánica.

La capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr de la capa antirreflexión superior puede tener preferiblemente un grosor de al menos 2 nm, más preferiblemente al menos 5 nm, incluso más preferiblemente al menos 10 nm, muy preferiblemente al menos 15 nm; pero preferiblemente a lo sumo 40 nm, más preferiblemente a lo sumo 30 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 25 nm, muy preferiblemente a lo sumo 20 nm. Tales grosores también proporcionan una mejora en términos de robustez mecánica de la hoja recubierta. Dicha capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr puede estar preferiblemente en contacto directo con la capa barrera superior de la capa antirreflexión superior cuando la capa antirreflexión superior no incluye una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno.

La capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr, que en algunos casos puede formar una parte principal de la capa antirreflexión superior, proporciona estabilidad (mejor protección durante los tratamientos térmicos) y propiedades de barrera a la difusión. Dicha capa se deposita preferiblemente como una capa de nitrato de Al y/o nitrato de Si pulverizando reactivamente un blanco de Si, Al o SiAl mezclado, por ejemplo, de un blanco de $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}$ en una atmósfera conteniendo N_2 . La composición de la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Al y/o un (oxi)nitrato de Si puede ser $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}\text{N}_x$ esencialmente estequiométrica.

La capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflexión superior puede tener preferiblemente un grosor de al menos 1 nm, más preferiblemente al menos 4 nm, incluso más preferiblemente al menos 6 nm, muy preferiblemente al menos 8 nm; pero preferiblemente a lo sumo 20 nm, más preferiblemente a lo sumo 15 nm, incluso más preferiblemente a lo sumo 12 nm, muy preferiblemente a lo sumo 10 nm. Tales grosores también proporcionan una mejora en términos de la robustez mecánica de la hoja recubierta. Cuando dicha capa es un óxido de Zn y Sn, incluye preferiblemente aproximadamente 10-90% en peso de Zn y 90-10% en peso de Sn, más preferiblemente aproximadamente 40-60% en peso de Zn y aproximadamente 40-60% en peso de Sn, preferiblemente aproximadamente 50% en peso cada uno de Zn y Sn, en % en peso de su contenido metálico total. Dicha capa puede depositarse por pulverización reactiva de un blanco de ZnSn mezclado en la presencia de O_2 y contribuye a las propiedades de antirreflexión de la capa antirreflexión superior.

La capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr de la capa antirreflexión superior puede estar en contacto directo con la capa dieléctrica a base de un óxido metálico de la capa antirreflexión superior en el sentido en que se define aquí sin ninguna capa dieléctrica adicional interviniente.

Preferiblemente, la capa dieléctrica a base de un óxido metálico de la capa antirreflexión superior incluye una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn.

La capa antirreflexión superior puede tener un grosor total de 20 a 60 nm, preferiblemente de 20 a 50 nm, más preferiblemente de 20 a 40 nm, incluso más preferiblemente de 25 a 35 nm.

Puede depositarse una capa protectora como una capa superior (capa exterior) de la capa antirreflexión superior para mayor robustez mecánica y/o química, por ejemplo, resistencia al rayado. Dicha capa protectora puede incluir una capa a base de un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

Para reducir el aumento de transmitancia de luz durante un tratamiento de calor, todas las capas individuales de las capas antirreflexión superior, central e inferior, aparte de las capas barrera, son depositadas preferiblemente con una composición esencialmente estequiométrica.

Para optimizar más las propiedades ópticas de la hoja recubierta, las capas antirreflexión superior y/o inferior pueden incluir además capas parciales que constan de materiales adecuados generalmente conocidos para capas dieléctricas de baja emisividad y/o recubrimientos de control solar, en particular elegidos de uno o varios de los óxidos de Ce, Hf, Ta, Al o sus combinaciones. Sin embargo, al añadir tales capas parciales adicionales, habrá que verificar que la termotratabilidad deseada no se deteriore por ello.

Se apreciará que cualquier capa parcial adicional puede contener aditivos que modifican sus propiedades y/o facilitan su fabricación, por ejemplo, agentes dopantes o productos de reacción de gases de la pulverización reactiva. En el caso de capas a base de óxido, se puede añadir a la atmósfera de pulverización nitrógeno que da lugar a la formación de oxinitruros más bien que óxidos; en el caso de capas a base de nitruro, se puede añadir a la atmósfera de pulverización oxígeno que también da lugar a la formación de oxinitruros más bien que nitruros.

Hay que tener cuidado, realizando una selección apropiada de material, estructura y grosor al añadir cualquier capa parcial adicional a la secuencia de capas básica de la hoja de la invención, de que las propiedades deseadas primariamente, por ejemplo, a una alta estabilidad térmica, no se deterioren significativamente por ello.

La invención no se limita a un proceso específico de producción para el recubrimiento. Sin embargo, se prefiere en especial que al menos una de las capas y muy preferiblemente todas las capas sean aplicadas por deposición catódica por magnetrón, en el modo DC, en el modo pulsado, en el modo de frecuencia media o en cualquier otro modo adecuado, por lo que los blancos metálicos o semiconductores son pulverizados reactiva o no reactivamente en una atmósfera de pulverización adecuada. Dependiendo de los materiales a pulverizar, se puede usar blancos planos o tubulares rotativos.

El proceso de recubrimiento se lleva a cabo preferiblemente estableciendo condiciones de recubrimiento adecuadas de tal manera que cualquier déficit de oxígeno (o nitrógeno) de cualquier capa de óxido (o nitruro) de las capas antirreflexión del recubrimiento se mantenga bajo para lograr una alta estabilidad de la transmitancia de luz y color de las hojas de vidrio recubiertas durante un tratamiento térmico.

La estabilidad térmica de las hojas de vidrio recubiertas según la invención la refleja el hecho de que las hojas de vidrio recubiertas termotratadas no exhiben niveles inaceptables de enturbiamiento. Los grandes aumentos del valor de enturbiamiento, si se detectasen durante un tratamiento térmico, indicarían que el recubrimiento está empezando a dañarse.

Según otro aspecto de la presente invención, se facilita un acristalamiento múltiple que incorpora una hoja de vidrio recubierta según la presente invención. Por ejemplo, el acristalamiento múltiple puede ser de vidrio laminado o vidrio aislante.

La invención se describirá mejor ahora por medio de las realizaciones específicas siguientes, que se ofrecen a modo de ilustración y no de limitación:

En todos los Ejemplos, los recubrimientos se depositaron sobre hojas de vidrio flotante estándar de 6 mm de grosor (10 cm x 10 cm) con una transmitancia de luz de aproximadamente 89% usando dispositivos de deposición catódica por magnetrón Ca y/o CC, aplicándose deposición catódica de frecuencia media donde sea apropiado. Antes del recubrimiento, el vidrio se lavó dos veces en una lavadora Benteler (marca comercial registrada). Todas las capas dieléctricas de un óxido de Zn y Sn (ZnSnOx, relación en peso de Zn:Sn \approx 50:50) fueron pulverizadas de forma reactiva a partir de blancos de zinc-estaño en una atmósfera de pulverización de Ar/O₂.

Las capas dieléctricas superiores de promoción de crecimiento, de ZnO:Al, de las capas antirreflexión inferior, central y superior fueron pulverizadas a partir de blancos de Zn dopados con Al (contenido de Al aproximadamente 2% en peso) en una atmósfera de pulverización de Ar/O₂.

Las capas funcionales que en todos los Ejemplos constaban de plata esencialmente pura (Ag) fueron pulverizadas desde blancos de plata en una atmósfera de pulverización de Ar sin oxígeno añadido y a una presión parcial de oxígeno residual inferior a 10^{-5} mbar. Las capas barrera de NiCrOx subestequiométrico fueron pulverizadas reactivamente a partir de blancos de níquel-cromo en una atmósfera de pulverización de Ar/O₂.

Las capas barrera de absorción de NiCr fueron pulverizadas a partir de blancos de níquel-cromo en una atmósfera de pulverización de Ar conteniendo solamente oxígeno residual.

Las capas barrera de óxido de zinc dopado con Al (ZnO:Al, "ZAO") fueron pulverizadas a partir de blancos de ZnO:Al cerámicos conductores en una atmósfera de pulverización de Ar/O₂ con bajo contenido de oxígeno.

Las capas dieléctricas de nitrato de silicio aluminio mezclados (Si₉₀Al₁₀N_x) fueron pulverizadas reactivamente a partir de blancos de Si₉₀Al₁₀ mezclados en una atmósfera de pulverización de Ar/N₂ conteniendo solamente oxígeno residual. Las capas de nitrato de Al fueron pulverizadas reactivamente a partir de blancos de Al en una atmósfera de pulverización de Ar/N₂ conteniendo solamente oxígeno residual.

Las capas de absorción de nitrato de tungsteno fueron pulverizadas reactivamente a partir de blancos de W en una atmósfera de pulverización de Ar/N₂ conteniendo solamente oxígeno residual.

Tabla 1: Puntuación de enturbiamiento, propiedades de transmitancia de luz y reflexión para una hoja de vidrio recubierta comparativa y una hoja de vidrio recubierta según la presente invención. Donde: AD = depositado, HT = después del tratamiento térmico, Color Rf = color en reflexión cuando se ve desde el lado recubierto de la hoja, Color Rg = color en reflexión cuando se ve desde el lado no recubierto (vidrio) de la hoja, ΔE = cambio en el color de reflexión después del tratamiento térmico, y %T_L = porcentaje de transmitancia de luz. La metodología usada para recoger los datos de la Tabla 1 se expone más adelante. En la Tabla 1, en cada ejemplo, las capas fueron depositadas sobre una hoja de vidrio en una secuencia que empieza en la primera capa mostrada.

Pila (Primera capa depositada sobre vidrio)	Color Rf (AD)			Color Rf (HT)				Color Rg (AD)			Color Rg (HT)				%T _L		Enturbiamiento
	Y	a*	b*	Y	a*	b*	ΔE	Y	a*	b*	Y	a*	b*	ΔE	AD	HT	
Ejemplo 1 (Comparativo) Si ₃ N ₄ (12 nm) / ZnSnO ₄ (5 nm) / ZAO (8 nm) / Ag (7.4 nm) / NiCrO _x (0.8 nm) / ZAO (6 nm) / AlN _x (51 nm) / ZnSnO ₄ (17.5 nm) / ZAO (8 nm) / Ag (15.3 nm) / NiCr (6.4 nm) / ZAO (6 nm) / AlN _x (19 nm) / ZnSnO ₄ (6.7 nm)	12,5	3,4	20,6	17,6	2,3	14	8,4	14,5	-5,3	-18,7	15,1	-3,9	-11,2	7,7	43,7	53,9	0
Ejemplo 2 Si ₃ N ₄ (26 nm) / ZnSnO ₄ (3 nm) / ZAO (10 nm) / Ag (8 nm) / iCrO _x (1 nm) / ZAO (5 nm) / AlN _x (54 nm) / ZnSnO ₄ (11 nm) / ZAO (16 nm) / Ag (17 nm) / NiCrO _x (1 nm) / nitrato de tungsteno (3 nm) / AlN _x (16 nm) / ZnSnO ₄ (9 nm)	17,2	-0,8	17,2	17,8	-2,2	16,4	1,8	15,4	-3,3	-9,0	15,8	-3,0	-8,8	0,7	48,6	55,3	0

Pruebas de termotratabilidad

Después de la deposición de los recubrimientos de los Ejemplos, se midieron los valores de T_L y color y las muestras fueron termotratadas a aproximadamente 610°C durante 5 minutos aproximadamente. A continuación, se midieron los valores de enturbiamiento, T_L y color. Los resultados se exponen en la Tabla 1 anterior.

Los valores indicados para la transmitancia porcentual de luz, %T_L, de las hojas de vidrio recubiertas en los Ejemplos se derivaron de mediciones según EN 140.

Las características de color se midieron e indican usando las coordenadas establecidas CIE LAB a*, b* (véase por ejemplo (0030) y (0031) en WO 2004-063 111 A1). Preferiblemente, las hojas recubiertas exhiben modificaciones del color de reflexión, producidas por un tratamiento térmico, tan pequeñas que hojas de vidrio recubiertas termotratadas y no termotratadas pueden ser acristaladas adyacentes unas a otras sin una diferencia de color de reflexión significativamente mayor que las inevitables tolerancias de producción de hojas de vidrio recubiertas. Para lograrlo, las hojas recubiertas deberán exhibir un $\Delta E^* \leq 3$, preferiblemente $\Delta E^* \leq 2$ (donde el cambio en el color de reflexión después del tratamiento térmico, $\Delta E^* = \text{SQR}[(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]$, siendo L*, a* y b* los valores de color de reflexión antes y después del tratamiento térmico). El cambio de color, ΔE^* , se define por 1976 CIE (L* a* b*) con iluminante D65 y observador 10°.

Se aplicó un sistema de puntuación de enturbiamiento visible subjetivo al Ejemplo. Se halló que el sistema de evaluación de calidad descrito a continuación era necesario para distinguir mejor la calidad visual de los

recubrimientos en condiciones de luz brillante, propiedades que no son completamente reflejadas por los valores de enturbiamiento estándar medidos según ASTM D 1003-61.

El sistema de evaluación considera el efecto más macroscópico de los fallos visibles en el recubrimiento que producen variaciones locales del color donde el recubrimiento está dañado o es imperfecto (puntuación de enturbiamiento en la Tabla 1). Los efectos macroscópicos de los fallos visibles en el recubrimiento después de un tratamiento térmico (los ejemplos no exhiben enturbiamiento antes de un tratamiento por calor) fueron evaluados subjetivamente viendo muestras bajo luz brillante. La evaluación se basa en un sistema de puntuación de perfección (clasificación) usando puntuaciones entre 0 (perfecto, sin fallos) a 3 (alto número de fallos y/o puntos claramente visibles) hasta 5 (enturbiamiento denso, a menudo ya visible a simple vista), clasificando el aspecto visual de las muestras de vidrio recubiertas después de un tratamiento por calor.

La evaluación visual se realizó usando un haz de potencia (antorcha) de 2,5 millones de candelas dirigido en ángulos de incidencia entre aproximadamente -90° y aproximadamente $+90^\circ$ (con relación a la incidencia normal) en dos planos ortogonales (es decir, girando la antorcha primero en un plano horizontal y luego en un plano vertical) sobre una hoja de vidrio recubierta colocada delante de una caja negra. La caja negra tiene un tamaño suficientemente grande de modo que varias muestras de vidrio recubiertas pueden ser evaluadas al mismo tiempo. Las hojas de vidrio recubiertas son observadas y su calidad visual se evalúa variando el ángulo de incidencia como se ha descrito anteriormente, dirigiendo el haz de luz desde el observador a través de las hojas de vidrio recubiertas. Las hojas de vidrio recubiertas se colocaron delante de la caja negra de modo que su recubrimiento mirase al observador. Se considera que las hojas de vidrio recubiertas termotratadas con una puntuación ≥ 3 no han superado la prueba.

Resumen de resultados

La hoja recubierta del Ejemplo Comparativo 1 utiliza una capa barrera de absorción de NiCr en la capa antirreflexión superior para obtener propiedades tanto de absorción como de barrera. La hoja recubierta no presenta enturbiamiento detectable después del tratamiento por calor. Sin embargo, la hoja presenta grandes cambios en las propiedades del color de reflexión después del tratamiento térmico, de modo que los valores ΔE con respecto a la observación tanto desde el lado recubierto como desde el lado de vidrio son altos.

En contraposición, la hoja recubierta del Ejemplo 2, que usa una capa de absorción de nitruro de tungsteno encima de una capa barrera de NiCrO_x en la capa antirreflexión superior, exhibe cambios muy pequeños en las propiedades del color de reflexión después del tratamiento térmico, de tal manera que los valores ΔE con respecto a la observación tanto desde el lado recubierto como desde el lado de vidrio son muy bajos. Los bajos valores de transmitancia de luz muestran el efecto de la capa de absorción de nitruro de tungsteno y también hay mínimo cambio en la transmitancia de luz después del tratamiento térmico. Este mínimo cambio en la transmitancia de luz se debe principalmente a las dos capas de NiCrO_x , que se oxidan más durante tratamiento térmico. Además, la hoja recubierta no presenta enturbiamiento detectable después del tratamiento térmico.

En la explicación de la invención anterior, a no ser que se indique lo contrario, la descripción de valores alternativos para el límite superior o inferior del rango permitido de un parámetro, unida a una indicación de que uno de dichos valores es más preferible que el otro, se ha de interpretar como una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que esté entre el más preferido y el menos preferido de dichas alternativas, se prefiere a dicho valor menos preferido y también a cada valor que esté entre dicho valor menos preferido y dicho valor intermedio.

En el contexto de la presente invención, donde se dice que una capa es "a base de" un material o materiales concretos, quiere decirse que la capa consta predominantemente de dicho material o materiales correspondientes, lo que quiere decir típicamente que incluye al menos aproximadamente 50% de dicho material o materiales.

En el contexto de la presente invención, un "óxido esencialmente estequiométrico" quiere decir un óxido que es al menos 95%, pero a lo sumo 105% estequiométrico, mientras que un "óxido ligeramente subestoequiométrico" significa un óxido que es al menos 95%, pero menos de 100% estequiométrico.

Si no se especifica nada, los valores de transmitancia de luz indicados en la memoria descriptiva se especifican en general con referencia a una hoja de vidrio recubierta incluyendo una hoja de vidrio flotante estándar de 4 mm de grosor que tiene una transmitancia de luz T_L de 89% sin recubrimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una hoja de vidrio recubierta incluyendo al menos las capas siguientes en secuencia:

5 un sustrato de vidrio;

una capa antirreflexión inferior incluyendo una o varias de las capas siguientes:

10 una capa dieléctrica base a base de un (oxi)nitrato de Si y/o un (oxi)nitrato de Al y/o sus aleaciones; y/o

un óxido de Ti; y/o un óxido de Zr;

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn, un óxido de Sn, y/o un óxido de Nb; y

15 una capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn, y

una capa funcional a base de plata; y

20 al menos una capa antirreflexión adicional; donde la capa antirreflexión adicional incluye al menos las capas siguientes en secuencia:

al menos una capa barrera a base de NiCr, Nb, Ti, Zr, Zn, Sn, In y/o Cr y/o sus óxidos y/o nitruros;

25 al menos una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno situada en contacto directo con la capa barrera; y al menos una capa dieléctrica superyacente situada en contacto directo con la capa de absorción, y donde la al menos única capa dieléctrica superyacente incluye:

30 una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si y/o un (oxi)nitrato de Al y/o sus aleaciones; y/o

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico tal como un óxido de uno o varios de Ti, Zr, Zn, Sn, In y/o Nb, tal como un óxido de Zn y Sn; y donde

35 cuando la capa dieléctrica superyacente es a base de un (oxi)nitrato de Si y/o un (oxi)nitrato de Al y/o sus aleaciones, la capa barrera que está en contacto directo con la al menos única capa de absorción no es a base de un (oxi)nitrato de Si y/o un (oxi)nitrato de Al y/o sus aleaciones.

40 2. La hoja de vidrio recubierta según la reivindicación 1, donde la al menos única capa barrera situada en una capa antirreflexión dada tiene un grosor total de al menos 0,5 nm, pero a lo sumo de 8 nm.

3. La hoja de vidrio recubierta según cualquier reivindicación precedente, donde cada capa de absorción tiene un grosor de al menos 2 nm, pero a lo sumo de 25 nm.

45 4. La hoja de vidrio recubierta según cualquier reivindicación precedente, donde la hoja incluye más de una capa funcional a base de plata,

donde cada capa funcional a base de plata está espaciada de una capa funcional adyacente a base de plata por una capa antirreflexión central,

50 donde la capa antirreflexión que está situada más lejos del sustrato de vidrio se denomina la capa antirreflexión superior, y

donde al menos una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno está situada en la capa antirreflexión superior y/o en una capa antirreflexión central.

55 5. La hoja de vidrio recubierta según la reivindicación 4, donde la(s) capa(s) antirreflexión central(es) incluye(n) al menos una combinación de una o varias de las capas siguientes:

al menos una capa barrera a base de un óxido de NiCr;

60 al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti, y/o Ti;

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn, un óxido de Sn, y/o un óxido de Nb; y

65

una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

5 6. La hoja de vidrio recubierta según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, donde cada capa antirreflexión central incluye al menos,

en secuencia desde la capa funcional a base de plata que está situada más próxima al sustrato de vidrio de las capas funcionales a base de plata entre las que está situada la capa antirreflexión central,

10 al menos una capa barrera a base de un óxido de NiCr;

opcionalmente, al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti, y/o Ti;

15 una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr,

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn; y

20 una capa dieléctrica superior a base de un óxido de Zn;

donde cuando al menos una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno está situada en dicha capa antirreflexión central,

25 dicha al menos única / capa barrera opcional a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti, y/o Ti no está presente y dicha capa de absorción está situada entre la al menos única capa barrera a base de un óxido de NiCr y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

30 7. La hoja de vidrio recubierta según la reivindicación 6, donde al menos una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno está situada en dicha capa antirreflexión central entre y en contacto directo con la capa barrera superior a base de un óxido de NiCr y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

35 8. La hoja de vidrio recubierta según cualquier reivindicación precedente, donde la capa antirreflexión que está situada más lejos del sustrato de vidrio se denomina la capa antirreflexión superior, y donde la capa antirreflexión superior incluye al menos una combinación de una o varias de las capas siguientes:

al menos una capa barrera a base de un óxido de NiCr;

40 al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti, y/o Ti;

una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr; y

45 una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn.

9. La hoja de vidrio recubierta según la reivindicación 8, donde la capa antirreflexión superior incluye al menos, en secuencia desde la capa funcional a base de plata que está situada más alejada del sustrato de vidrio,

50 al menos una capa barrera a base de un óxido de NiCr;

opcionalmente, al menos una capa barrera a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti, y/o Ti;

55 una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr, y

una capa dieléctrica a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn;

60 donde, cuando al menos una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno está situada en dicha capa antirreflexión superior, dicha al menos única / capa barrera opcional a base de un óxido de Zn no está presente y dicha capa de absorción está situada entre la al menos única capa barrera a base de un óxido de NiCr y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

65 10. La hoja de vidrio recubierta según la reivindicación 9, donde al menos una capa de absorción a base de nitrato de tungsteno está situada en dicha capa antirreflexión superior entre y en contacto directo con la capa barrera

superior a base de un óxido de NiCr y la capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si, y/o un (oxi)nitrato de Al, y/o sus aleaciones, y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

- 5 11. Un acristalamiento múltiple que incorpora una hoja de vidrio recubierta según cualquier reivindicación precedente.